



AUSGEGEBEN AM
2. FEBRUAR 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 938 613

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 05

F 9982 IV b / 12 0

Dr. Helmut Hanisch, Krefeld-Uerdingen,
und Dr. Friedrich Korn, Krefeld- Uerdingen
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Verfahren zur Herstellung von zur Sulfochlorierung geeigneten Kohlenwasserstoffgemischen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 26. September 1952 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 11. August 1955
Patenterteilung bekanntgemacht am 5. Januar 1956

Es ist bekannt, Weichmacher, Waschmittel, Netz-
mittel, Emulgatoren usw. durch Umsetzung des bei
der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden, in dem
mittleren Temperaturbereich zwischen etwa 180
5 und 340° siedenden Kohlenwasserstoffgemisches,
des sogenannten Kogasins, mit Schwefeldioxyd
und Chlor unter Belichtung und Veresterung bzw.
Verseifung des Reaktionsproduktes herzustellen.
Da dieses Kohlenwasserstoffgemisch nur etwa 10
10 bis 20% des Rohproduktes der Fischer-Tropsch-
Synthese ausmacht, steht es nur in beschränktem
Maß zur Verfügung.

Es wurde nun gefunden, daß man für die vor-
erwähnte Umsetzung mit Schwefeldioxyd und

Chlor besonders geeignete Kohlenwasserstoff- 15
gemische dadurch herstellen kann, daß man die bei
der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Kohlen-
wasserstoffgemische mit einem Siedepunkt zwi-
schen 340 und 460°, den sogenannten Gatsch, in
flüssiger Phase unter einem Wasserstoffdruck von 20
mindestens 50 atü, insbesondere 150 bis 400 atü,
und zunächst bei Temperaturen zwischen 400 und
500° über einen fest angeordneten, hydrierend wir-
kenden Katalysator, das Reaktionsprodukt danach
unter einem etwa gleich hohen Wasserstoffdruck, 25
jedoch bei Temperaturen zwischen 250 und 350°
über einen ebenfalls fest angeordneten, stark
hydrierend wirkenden Katalysator leitet, das nun

anfallende Produkt nach Abkühlung und Entspannung fraktioniert destilliert und gegebenenfalls den Rückstand an hochsiedenden Anteilen, zweckmäßig zusammen mit neuem Ausgangsmaterial, einer wiederholten Behandlung unterwirft.

Es ist zwar bereits bekannt, den Gatsch durch Überleiten bei hohen Temperaturen, z. B. oberhalb 500°, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff über Spaltkatalysatoren, z. B. Aluminiumkatalysatoren, zu cracken. Dabei entsteht neben einem verhältnismäßig hohen Anteil an gasförmigen Produkten ein Kohlenstoffgemisch mit niedrigeren Siedegrenzen, das Olefine, isomerisierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Diese Crackprodukte sind für verschiedene technische Verwendungszwecke, z. B. für die Fettsäureoxydation, durchaus geeignet. Für die Umsetzung mit Schwefeldioxyd und Chlor zu den genannten Zwecken erfüllen die bis jetzt bekannten Crackerzeugnisse jedoch die hohen Anforderungen, z. B. vollständige Abwesenheit von Sauerstoff und Schwefel und einen Olefingehalt von höchstens 0,05%, bei weitem nicht. Es war daher überraschend, daß man durch die erfindungsgemäße Behandlung des Gatsches ohne weiteres Kohlenwasserstoffgemische mit hohen Ausbeuten erhalten kann, die sich eher noch besser als die bisher üblichen für die Umsetzung mit Schwefeldioxyd und Chlor zur Herstellung von Weichmachern u. dgl. eignen. Das Verfahren liefert mit einer Ausbeute von über 90% ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zu etwa 70% im Temperaturbereich zwischen etwa 180 und 340° destilliert und das eine Bromzahl von höchstens 0,04 hat. Durch Rückführung des hochsiedenden Restes in den fortlaufenden Prozeß gelingt es, eine Gesamtausbeute von 75 bis 80% zu erzielen.

Das Verfahren unterscheidet sich auch in einigen wichtigen Punkten von einem anderen bereits bekannten Verfahren, nach dem asphalthaltige flüssige oder schmelzbare Teere, Mineralöle oder Druckhydrierungserzeugnisse von Kohlen unter Druck und in Gegenwart von Wasserstoff und gegebenenfalls in Gegenwart feinverteilter Absorptionsmittel vorübergehend auf Temperaturen oberhalb 400° erhitzt werden. Bei diesem Verfahren findet keine Hydrierung statt; die Reaktionsprodukte haben verhältnismäßig hohe Siedepunkte, da nur geringe Anteile der Gemische bei Atmosphärendruck unterhalb 350° siedend. Es entstehen auf diese Weise Diesel-, Schmier- oder Heizöle, die zu einem erheblichen Teil aus Aromaten und Olefinen bestehen und deshalb zum Sulfohalogenieren unbrauchbar sind.

Als Katalysatoren für die erste Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bei hoher Temperatur sind z. B. die an sich bekannten Oxyde oder Sulfide der Eisengruppe oder Kombinationen dieser mit solchen der sechsten Gruppe des periodischen Systems geeignet, namentlich, wenn sie auf Trägermaterialien, wie Aluminiumoxyd, aufgetragen sind. Für die zweite Verfahrensstufe bei Temperaturen, die etwa 100 bis 150° niedriger als

die der ersten Stufe liegen, können die gleichen Katalysatoren verwendet werden. Man kann hier das Trägermaterial auch weglassen.

Günstige Katalysatorbelastungen liegen z. B. zwischen etwa 0,5 und 1,5 Volumen Flüssigkeit auf 1 Volumen festen Katalysator.

Die anzuwendenden Wasserstoffmengen sollen in der Regel so groß sein, daß sie zur Förderung der eingespritzten Flüssigkeit ausreichen. Mengen von 1000 bis 3000 ccm je ccm Katalysator haben sich als zweckmäßig erwiesen. An Stelle von reinem Wasserstoff können auch Gemische von Wasserstoff mit niedrigen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, vorteilhaft verwendet werden. Auch kann das Gas ohne Schaden geringe Mengen Schwefelverbindungen und Kohlenoxyd enthalten.

Da das Verfahren vorzugsweise kontinuierlich durchzuführen ist, kann der Wasserstoff oder das wasserstoffhaltige Gasgemisch zweckmäßig im Kreislauf geführt werden.

Auch ist es möglich, durch Anwendung von Wärmeaustauschern den Wärmehaushalt dieses Verfahrens besonders wirtschaftlich zu gestalten.

Beispiel

In einem aus einer wasserstoffesten und temperaturbeständigen Stahllegierung bestehenden Hochdruckkörper ruht ein in Pillenform gebrachter Katalysator, der aus Aktivtonerde besteht, welcher mit etwa 3% Nickel und 10% Wolfram als Sulfid getränkt ist. Über diesen Katalysator werden bei einer Temperatur von 430 bis 435° in einer Menge von 1 l pro Stunde je Liter Katalysator zusammen mit 5 m³ pro Stunde Wasserstoff je Liter Katalysator bei 325 atü ein zwischen 360 und 460° siedender, durch Erwärmen verflüssigter Gatsch aus der Fischer-Tropsch-Synthese, beispielsweise von oben nach unten, geschickt. Nach Verlassen dieses Ofens wird das Gas-Flüssigkeits-Gemisch in einem Wärmeaustauscher auf 280° heruntergekühlt und mit dieser Temperatur über einen zweiten, etwa halb so viel Katalysator wie der erste enthaltenden Ofen geschickt, der mit einem ebenfalls aus NiS und WS₂ bestehenden, in Pillenform vorliegenden Katalysator beschickt ist. Nach diesem Ofen wird das Ofenprodukt gekühlt, der Wasserstoff abgezogen, ein Teil davon als Entspannungsgas abgegeben und ein entsprechender Teil an Frischwasserstoff hinzugefügt und mit Hilfe einer Umlaufpumpe wieder zusammen mit frischem Gatsch in den Ofenprozeß zurückgeführt. Eine Probe des Produktes, die hinter dem ersten Ofen entnommen wurde, hatte die Bromzahl 0,13. Die Ausbeute des nach dem Kühler anfallenden flüssigen Produktes beträgt 94%, auf eingespritzten Gatsch bezogen, und hat eine Bromzahl von 0,03. Die UV-Absorption zeigt, daß es praktisch frei von Aromaten ist. Siedeanalyse: Siedebeginn 120°, bis 180° 5%, bis 220° 20%, bis 340° 75%, bis 365° 96%. Durch Destillation werden 60% für die Sulfochlorierung gewonnen, der höhersiedende Anteil wird wieder in die Hydrierung eingesetzt, so daß insgesamt etwa 75 bis 80% des Gatsches in sulfochlorier-

fähige Produkte übergeführt werden. Das bei der nachfolgenden Sulfochlorierung entstehende Sulfochlorid ist dem aus Kogasin erzeugten mindestens gleichwertig, oft sogar überlegen. Koksbildung auf dem Katalysator konnte nicht beobachtet werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von zur Umsetzung mit Schwefeldioxyd und Chlor geeigneten Kohlenwasserstoffgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedepunkt zwischen etwa 340 und 460° in flüssiger Phase unter einem Wasserstoffdruck von mindestens 50 atü, insbesondere 150 bis 400 atü, zunächst bei Tem-

peraturen zwischen 400 und 500° über einen fest angeordneten, hydrierend wirkenden Katalysator, das Reaktionsprodukt danach unter einem etwa gleich hohen Wasserstoffdruck, jedoch bei Temperaturen zwischen 250 und 350°, über einen ebenfalls fest angeordneten, stark hydrierend wirkenden Katalysator leitet, das nunmehr erhaltene Produkt nach Abkühlung und Entspannung fraktioniert destilliert und gegebenenfalls den Rückstand an hochsiedenden Anteilen, zweckmäßig zusammen mit neuem Ausgangsmaterial, einer wiederholten Behandlung unterwirft.

Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 734 074, 844 142.